

27. 2. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 MAR 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 5 7 9 6 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 7 9 6 8]

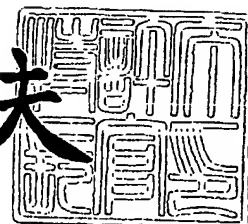
出 願 人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030118

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C255/08
B01J 23/88
B01J 23/22

【発明の名称】 担体原料を規定したアンモ酸化反応用触媒

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 - 1 3 旭化成株式会社内

 【氏名】 柳 洋之

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 - 1 3 旭化成株式会社内

 【氏名】 緑川 英雄

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 - 1 3 旭化成株式会社内

 【氏名】 宇枝 力

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100116713

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094709

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102570

【プルーフの要否】 要

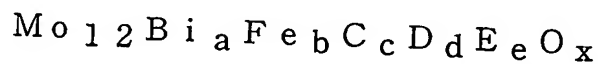
【書類名】 明細書

【発明の名称】 担体原料を規定したアンモ酸化反応用触媒

【特許請求の範囲】

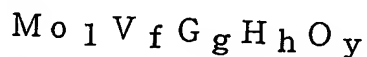
【請求項1】 担体シリカと触媒組成物とからなる触媒において担体シリカが担体シリカと触媒組成物の合計の10～90重量%であり、その担体原料として1次粒子の平均直径が20nm以上のシリカゾルを用い、触媒組成物が下記の(1)または(2)の実験式で示されることを特徴とするアンモ酸化反応用触媒。

実験式(1)



(上記式(1)中、Cは、Ni、Co、Mn、Zn、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Dは、Cr、W、B、Al、Ga、In、希土類元素、P、SbおよびTeからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Eは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、aは0.05～7、bは0.5～7、cは0～12、dは0～5、eは0.01～2である。Oは酸素原子を表し、xは各成分元素が結合して生成する酸化物に対応する酸素原子の数を示す。)

実験式(2)



(上記式(2)中、Gは、TeおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Hは、Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、BiおよびCeからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、fは0.01～1.0、gは0.01～1.0、hは0.01～1.0である。Oは酸素原子を表し、yは各成分元素が結合して生成する酸化物に対応する酸素原子の数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明が提供する触媒は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分

子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際、またはプロパンまたはイソブタンと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に好適に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】

プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとの反応である、いわゆるアンモ酸化反応によりアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法はよく知られており、このアンモ酸化反応に用いられる触媒も多数提案されている。これらは、主に特許文献1に見られるようなモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む酸化物触媒系と特許文献2に見られるようなアンチモンおよび鉄を含む酸化物触媒系に対して種々の観点から改良が続けられている。

【0003】

触媒組成に着目した改良が進み、性能向上に寄与してきた一方で、触媒の担体原料シリカゾルの性状に着目した取り組みも行われている。特許文献3には、かさ密度の小さいシリカゲルの製法として粒子径の異なるシリカゾルを混合して用いるという提案が記されており、実施例の一つには、燐、モリブデンおよびビスマスを含有するシリカ担持のアクリロニトリル製造用固定床触媒の製造例が示されている。しかし、目的生成物収率の点には触れておらず、本発明が対象とする目的生成物収率の改善された酸化物触媒に関しては何らの示唆すら与えていない。

【0004】

また、特許文献4には、触媒強度の改善を狙い、触媒原料に2種類の平均粒子径を有するシリカゾルを用いるアンチモン含有酸化物触媒の製法が開示されている。しかし、モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする触媒系に20nm以上のシリカゾルを利用した例は示されていない。またこれも、目的生成物収率の点には触れておらず、本発明が対象とする目的生成物収率の改善された酸化物触媒に関しては何らの示唆すら与えていない。

【0005】

また近年、不飽和ニトリルを製造するに当たって、アルケンに替わってアルカンを出発原料にして、気相接触アンモ酸化反応を行い、対応する不飽和ニトリルを製造する方法が注目されている。アルカンのアンモ酸化について、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素とモリブデンおよびバナジウムを含む触媒が種々提案されている。

【0006】

例えば、特許文献5には、Mo-V-Te-Nb含有酸化物触媒、特許文献6には、Mo-V-Te含有酸化物触媒系および特許文献7には、Mo-V-Sb含有酸化物触媒系が開示されている。

【0007】

これらの触媒系は、それ以前に開示されてきた触媒系に比べて、ニトリル類の選択率を向上させるために、反応系に少量のハロゲン化合物や水を添加する必要が無く、また従来の500℃前後乃至はそれ以上の極めて高い反応温度を必要としなくなったために、その触媒性能のみならず、工業的实施上、格段に進歩したものである。

【0008】

これらアルカンのアンモ酸化に利用される金属酸化物触媒系においても触媒組成や調製法などに着目した改良が進み、性能向上に寄与してきた一方で、触媒の担体原料シリカゾルの1次粒子の平均直径に着目した取り組みは行われておらず、本発明者らが知る限りでは、この点に着目した改良技術は提示されていない。

【0009】

【特許文献1】

特公昭38-17967号公報

【特許文献2】

特公昭38-19111号公報

【特許文献3】

米国特許第3397153号明細書

【特許文献4】

特公平 2-47264 号公報

【特許文献 5】

特開平 2-257 号公報

【特許文献 6】

特開平 5-148212 号公報

【特許文献 7】

特開平 9-157241 号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

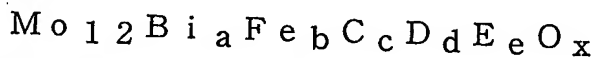
これまで開示されてきた触媒は、初期収率を大きく改良してきたが、未だ十分満足できるものではない。本発明は、プロピレン、プロパン、イソブテン、イソブタンまたは 3 級ブタノールのアンモ酸化反応におけるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造に際して、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを高収率で製造する触媒を提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、担体シリカと触媒組成物とからなる触媒において担体シリカが担体シリカと触媒組成物の合計の 10～90 重量%であり、その担体原料として 1 次粒子の平均直径が 20 nm 以上のシリカゾルを用い、触媒組成物が下記の (1) または (2) の実験式で示されることを特徴とするアンモ酸化反応用触媒を見出し、本発明を完成させた。

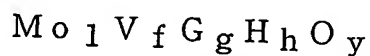
実験式 (1)



C は、Ni、Co、Mn、Zn、Mg、Ca、Sr および Ba からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す。D は、Cr、W、B、Al、Ga、In、希土類元素、P、Sb および Te からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す。E は、Na、K、Rb および Cs からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す。a は、0.05～7、b は、0.5～7、c は、0～12、d は、0～5、e は、0.01～2 である。

また上式(1)において、Oは酸素原子を表し、xは各成分元素が結合して生成する酸化物に対応する酸素原子の数を示す。

実験式(2)



Gは、TeおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示す。
Hは、Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、BiおよびCeからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示す。fは、0.01~1.0、gは、0.01~1.0、hは、0.01~1.0である。

また上式(2)において、Oは酸素原子を表し、yは各成分元素が結合して生成する酸化物に対応する酸素原子の数を示す。

【0012】

実験式(1)において、Cは、好ましくは、Ni、Co、Zn、MnおよびMgからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Dは、好ましくは、B、希土類元素およびPからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である。aは、好ましくは、0.1~1、bは、好ましくは、1.5~3.5、cは、好ましくは、5~10、dは、好ましくは、0.02~3、eは、好ましくは、0.05~1.0である。

【0013】

また実験式(2)においては、Gは、好ましくは、Sbであり、Hは、好ましくは、Nb、Ta、W、Ti、AlおよびZrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である。fは、好ましくは、0.1~0.5、gは、好ましくは、0.1~0.5、hは、好ましくは、0.05~0.5である。

【0014】

ここで、実験式(1)の触媒系は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いられるのが好ましく、実験式(2)の触媒系は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際、ま

たはプロパンまたはイソブタンと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いられるが、後者に用いられるのがより好ましい。

【0015】

本発明においては、担体原料として1次粒子の平均直径が20 nm以上のシリカゾルを用いることが好ましいが、担体原料として1次粒子の平均直径が30 nm以上150 nm以下のシリカゾルを用いるのがより好ましく、担体原料として1次粒子の平均直径が40 nm以上100 nm以下のシリカゾルを用いるのが更に好ましい。

【0016】

また、上記のシリカゾルに部分的に1次粒子の平均直径が20 nm以下または150 nm以上のシリカゾルを混合使用することができる。1次粒子の平均直径の異なる2種以上のシリカゾルの混合物を利用する際には、1次粒子の平均直径が20 nm以上150 nm以下のシリカゾルが、酸化物基準で全担体重量の30%以上であることが好ましく、50%以上であることが更に好ましい。

【0017】

またチタニア、ジルコニア、錫等の酸化物ゾルを混合して用いることもできるが、この場合は、これらの酸化物ゾルが酸化物基準で全担体重量の10%以下であることが好ましく、5%以下であることが更に好ましい。

またシリカゾルの不純物に関して、好ましくは、珪素100原子当たり0.04原子以下のアルミニウムを含むシリカゾルを用い、さらに好ましくは、珪素100原子当たり0.02原子以下のアルミニウムを含むシリカゾルを用いる。

【0018】

担体原料となるシリカゾルの平均1次粒子直径の求め方には、BET法、電子顕微鏡法、水酸化ナトリウム滴定法などがあり、測定法によっては値が異なるが、本明細書における平均1次粒子直径の値は、BET法で求めたものである。

【0019】

なお本発明による高いアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル収率の発現に関しては、そのメカニズムはまだ明確ではないが、大粒子径のシリカゾルを担

体原料に使用することにより、細孔径分布が変わることが原因であると考えられる。

【0020】

シリカは他の担体に比べそれ自身不活性であり、目的生成物に対する触媒組成物の選択性を減ずることなく、触媒成分に対し良好なバインド作用を有する。さらに、担持された触媒組成物に、耐摩耗性を与えることができるため、本発明の担体として好ましい。担体は、担体と触媒組成物の合計に対して10～90重量%、好ましくは20～80重量%の範囲で有効に用いることができる。

【0021】

本発明の酸化物触媒は、公知の方法、例えば原料スラリーを調製する第1の工程、該原料スラリーを乾燥する第2の工程、および第2の工程で得られた乾燥品を焼成する第3の工程を包含する方法によって得ることができる。

【0022】

次に、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと、アンモニアおよび分子状酸素とを反応させるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造反応に供される本発明の触媒組成物を例にとって、第1～第3工程よりなる製造方法の好ましい態様について説明する。

【0023】

第1の工程では、触媒原料を調製して原料スラリーを得るが、モリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、タングステン、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、希土類元素、燐、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムなどの各元素の元素源としては、水または硝酸に可溶なアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩、無機酸などを挙げることができる。特にモリブデンおよびタングステンの各元素の元素源としてはアンモニウム塩が、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、希土類元素、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムの各元素の元素源としては、それぞれの硝酸塩が好ましい。

【0024】

原料スラリーの調製は、燐を含有する触媒であれば、燐酸をシリカゾルに添加し、次に、水に溶解させたモリブデンおよびタングステンなどのアンモニウム塩をシリカゾルに加え、次に、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、希土類元素、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムなどの各元素の元素源の硝酸塩を水または硝酸水溶液に溶解させた溶液を加えることによって行うことができる。このようにして、原料スラリーを調製することができる。その際、上記の添加の順序を変えることもできる。

【0025】

第2の工程では、上記の第1の工程で得られた該原料スラリーを噴霧乾燥して略球状の粒子を得る。原料スラリーの噴霧化は、通常工業的に実施される遠心方式、二流体ノズル方式および高圧ノズル方式等の方法によって行うことができるが、特に遠心方式で行うことが望ましい。次に、得られた粒子を乾燥するが、乾燥熱源としては、スチーム、電気ヒーター等によって加熱された空気を用いることが好ましい。乾燥機入口の温度は100～400℃、好ましくは150～300℃である。

【0026】

第3の工程では、第2の工程で得られた乾燥粒子を焼成することで所望の触媒組成物を得る。乾燥粒子の焼成は、必要に応じて150～450℃で前焼成を行い、その後450～750℃、好ましくは500～700℃の温度範囲で1～20時間行う。焼成は回転炉、トンネル炉、マッフル炉等の焼成炉を用いて行うことができる。上記本発明の触媒組成物は、粒子の大きさとして10～150 μm の範囲に分布していることが好ましい。

【0027】

本発明の酸化物触媒を用いるプロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとの反応によるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造は、流動層反応器または固定床反応器のいずれでも実施できるが、流動層反応器で行うことが好ましい。原料のプロピレン、イソブテン、3級ブ

タノールおよびアンモニアは、必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、分子状酸素源としては、通常空気を用いるのが好ましいが、酸素を空気と混合するなどして酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。原料ガスの組成として、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールに対するアンモニアと空気のモル比は、(プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノール) / アンモニア / 空気 = 1 / 0.8 ~ 1.4 / 7 ~ 12、好ましくは 1 / 0.9 ~ 1.3 / 8 ~ 11 の範囲である。また、反応温度は 350 ~ 550℃、好ましくは 400 ~ 500℃ の範囲である。反応圧力は微減圧 ~ 0.3 MPa の範囲で行うことができる。原料ガスと触媒との接触時間は 0.5 ~ 20 (sec · g / cc)、好ましくは 1 ~ 10 (sec · g / cc) である。

【0028】

【発明の実施の形態】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 において、反応成績を表すために用いた転化率およびアクリロニトリル収率は、次式で定義される。

転化率(%) = [(反応したプロピレンのモル数) / (供給したプロピレンのモル数)] * 100

アクリロニトリル収率(%) = [(生成したアクリロニトリルのモル数) / (供給したプロピレンのモル数)] * 100

【0029】

また、実施例 1 ~ 3 および比較例 1、2 において、反応装置は内径 10 mm のステンレス製固定床管型反応器を用い、反応温度 T は 440℃、反応圧力 P はほぼ大気圧、全供給ガス量 F は 40 cc / sec (NTP 換算) で、この条件で転化率が 90 ~ 93% になるように充填触媒量 W を 1 ~ 2 g の範囲で調整して行った。

【0030】

供給した反応ガスの組成は、プロピレン濃度を 5.4% として、次のとおりであった。

プロピレン／アンモニア／酸素／水／ヘリウム
= 1 / 1.2 / 1.89 / 1.85 / 12.58

実施例 4 および比較例 1 の実験条件は、別途、実施例 4 の中に記載する。

【0031】

【実施例 1】

組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.90}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{K}_{0.09}\text{Rb}_{0.05}\text{O}_n$ で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を次のようにして調製する。

平均1次粒子直径が22 nmの30重量%の SiO_2 を含むシリカゾル1666.7 g をとり、16.6重量%の硝酸405.5 g に42.2 g の硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、75.5 g の硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、140.6 g の硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、281.1 g の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、99.1 g の硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.76 g の硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ および1.43 g の硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を溶解させた液を加え、最後に水824.9 g に409.6 g のパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を溶解させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約250℃で乾燥させた。このときの出口温度は約140℃であった。該調合液の噴霧化は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は、電気炉で350℃で1時間の前焼成の後、600℃で2時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、転化率92.5%におけるアクリロニトリル収率は83.3%であった。

【0032】

【比較例 1】

原料 SiO_2 ゾルの平均1次粒子直径が12 nmで実施例1の22 nmと異なり、焼成温度が610℃と異なる実施例1と同組成の触媒を実施例1と同様にして調製する。得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応を行っ

ろ、転化率 92.4%におけるアクリロニトリル収率は 81.3%であった。

【0033】

【実施例 2】

組成が $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.18}\text{Ce}_{0.08}\text{Fe}_{2.3}\text{Ni}_{5.5}\text{Mg}_{2.3}\text{K}_{0.09}\text{Rb}_{0.05}\text{O}_n$ で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を次のようにして調製する。

平均1次粒子直径が 44 nm の 30重量%の SiO_2 を含むシリカゾル 166.7 g をとり、16.6重量%の硝酸 413.3 g に 17.6 g の硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、7.01 g の硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、187.5 g の硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、322.7 g の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、118.9 g の硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.84 g の硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ および 1.49 g の硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を溶解させた液を加え、最後に水 860.9 g に 427.4 g のパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を溶解させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約 250℃で乾燥させた。このときの出口温度は約 140℃であった。該調合液の噴霧化は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は、電気炉で 350℃で1時間の前焼成の後、640℃で2時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、転化率 92.8%におけるアクリロニトリル収率は 84.0%であった。

【0034】

【実施例 3】

組成が $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.20}\text{Ce}_{0.40}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{7.8}\text{K}_{0.07}\text{Cs}_{0.04}\text{O}_n$ で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を次のようにして調製する。

平均1次粒子直径が 44 nm の 30重量%の SiO_2 を含むシリカゾル 166.7 g をとり、16.6重量%の硝酸 402.5 g に 18.8 g の硝酸ビスマ

ス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、34.2 gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、157.4 gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、442.3 gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.37 gの硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ および1.52 gの硝酸セシウム $[\text{CsNO}_3]$ を溶解させた液を加え、最後に水883.0 gに411.5 gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を溶解させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約250℃で乾燥させた。このときの出口温度は約140℃であった。該調合液の噴霧化は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は、電気炉で350℃で1時間の前焼成の後、580℃で2時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、転化率92.5%におけるアクリロニトリル収率は83.7%であった。

【0035】

【実施例4】

組成が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.23}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.26}\text{O}_n$ で表される酸化物を、45重量%のシリカに担持した触媒を次のようにして調製する。

【0036】

(ニオブ原料液の調製)

特開平11-253801号公報に倣って、以下の方法でニオブ混合液を調製した。水8450 gに Nb_2O_5 として80.2重量%を含有するニオブ酸1290 gとシュウ酸二水和物 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 4905 gを混合した。仕込みのシュウ酸／ニオブのモル比は5.0、仕込みのニオブ濃度は0.532 (mol-Nb/Kg-液) である。

【0037】

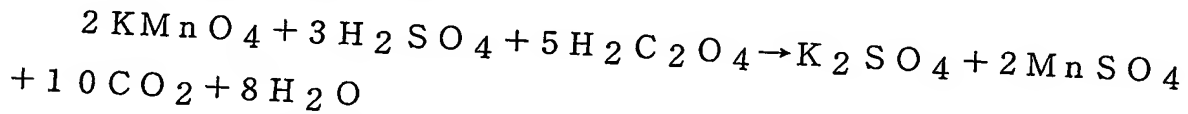
この液を95℃で1時間加熱攪拌することによって、ニオブが溶解した水溶液を得た。この水溶液を静置、氷冷後、固体を吸引濾過によって濾別し、均一なニオブ混合液を得た。このニオブ混合液のシュウ酸／ニオブのモル比は下記の分析により2.40であった。

【0038】

るつばにこのニオブ混合液 10 g を精秤し、95℃で一夜乾燥後、600℃で 1 時間熱処理し、Nb₂O₅ 0.8639 g を得た。この結果から、ニオブ濃度は 0.65 (mol-Nb/Kg-液) であった。

【0039】

300 ml のガラスビーカーにこのニオブ混合液 3 g を精秤し、約 80℃の熱水 200 ml を加え、続いて 1:1 硫酸 10 ml を加えた。得られた溶液をホットスターラー上で液温 70℃に保ちながら、攪拌下、1/4 規定 KMnO₄ を用いて滴定した。KMnO₄ によるかすかな淡桃色が約 30 秒以上続く点を終点とした。シュウ酸の濃度は、滴定量から次式に従って計算した結果、1.56 (mol-シュウ酸/Kg) であった。



得られたニオブ原料液を、下記の触媒調製のニオブ原料液 (B₀) として用いた。

【0040】

(乾燥粉体の調製)

水 4950 g にヘプタモリブデン酸アンモニウム [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] を 905.3 g、メタバナジン酸アンモニウム [NH₄VO₃] を 137.1 g、三酸化二アンチモン [Sb₂O₃] を 148.8 g 加え、攪拌しながら 90℃で 2.5 時間加熱して混合液 A-1 とした。

【0041】

ニオブ混合液 (B₀) 783.3 g に、三酸化二アンチモン [Sb₂O₃] 4.7 g を加えた。氷冷下で攪拌しながら、H₂O₂ として 30 wt % を含有する過酸化水素水 184.7 g をゆっくり添加した。その後、攪拌混合して、混合液 B-1 とした。

【0042】

得られた混合液 A-1 を 70℃に冷却した後に SiO₂ として平均 1 次粒子直径が 44 nm の 30 重量% を含むシリカゾル 2941.2 g を添加した。更に H

2 O₂として30 wt %を含有する過酸化水素水173.2 gを添加し、50℃で1時間攪拌混合した。次に混合液B-1を添加して原料調合液を得た。

得られた原料調合液を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210℃、そして出口温度は120℃であった。

【0043】

(乾燥粉体の焼成)

乾燥粉体480 gを直径3インチのSUS製焼成管に充填し、1.8 NL/minの窒素ガス流通下、管を回転させながら、640℃で2時間焼成して触媒を得た。

【0044】

なお反応成績を表すために用いた転化率および選択率は、次式で定義される。

$$\text{転化率 (\%)} = [(\text{反応したプロパンのモル数}) / (\text{供給したプロパンのモル数})] * 100$$
$$\text{アクリロニトリル選択率 (\%)} = [(\text{生成したアクリロニトリルのモル数}) / (\text{反応したプロパンのモル数})] * 100$$

【0045】

得られた触媒を内径25 mmのバイコールガラス流動床型反応管に45 g充填し、反応温度440℃、反応圧力常圧下にプロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム=1：0.6：1.5：5.6のモル比の混合ガスを供給し、転化率が50%となるように供給量を調節して評価を行ったところ、AN選択率は69.7%であった。

【0046】

【比較例2】

原料SiO₂ゾルの平均1次粒子直径が12 nmで実施例4の44 nmと異なり、2次焼成温度が620℃と異なる実施例3と同組成の触媒を実施例3と同様にして調製した。実施例4と同様な測定を行ったところ、アクリロニトリル選択率は、67.7%であった。

【0047】

【発明の効果】

本発明は、プロピレン、プロパン、イソブテン、イソブタンまたは3級ブタノールのアンモ酸化反応におけるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造に際して、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを高収率で製造する触媒を提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロピレン、プロパン、イソブテン、イソブタンまたは3級ブタノールをアンモ酸化反応でアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを高収率で製造するための触媒を提供すること。

【解決手段】 担体シリカと触媒組成物とからなる触媒において担体シリカが担体シリカと触媒組成物の合計の10～90重量%であり、その担体原料として1次粒子の平均直径が20nm以上のシリカゾルを用い、触媒組成物が下記の(1)または(2)の実験式で示されるアンモ酸化反応用触媒を用いる。

実験式(1): $M_o 1 2 B i_a F e_b C_c D_d E_e O_x$

実験式(2): $M_o 1 V_f G_g H_h O_x$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-057968
受付番号	50300353463
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	平成15年 3月 6日 0095

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月 5日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003- 57968
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2003-057968

ページ: 1

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏名

旭化成株式会社

特願 2003-057968

ページ: 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社